

Docket No. 240010US0/hyc



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi KUSUDOU, et al.

GAU: 1773

SERIAL NO: 10/616,982

EXAMINER:

FILED: July 11, 2003

FOR: VINYL ALCOHOL POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING VINYL ALCOHOL POLYMER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

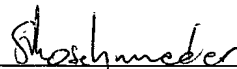
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-203144	July 11, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Stefan Koschmieder
Registration No. 50,238

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 1 1 日
Date of Application:

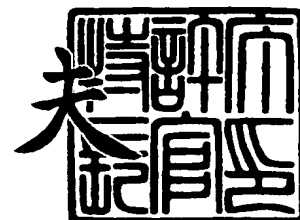
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 0 3 1 4 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 0 3 1 4 4]

出 願 人 株式会社クラレ
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01521AP00

【提出日】 平成14年 7月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/12
C08F216/06

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 楠藤 健

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 直原 敦

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 藤原 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

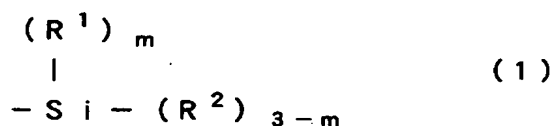
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビニルアルコール系重合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式 (1)

【化 1】



(R^1 は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシ基またはアシロキシ基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 m は 0～2 の整数である。)

で示されるシリル基を有する単量体単位を含有するビニルエステル系重合体をけん化することによって得られるビニルアルコール系重合体であって、下記式 (I) および (II) を満足し、かつ 4% 水溶液にした時の pH が 4～8 であることを特徴とするビニルアルコール系重合体。

$$20 < P \times S < 370 \quad \dots (I)$$

P: ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度

S: 一般式 (1) で示されるシリル基を有する単量体単位の含有量 (モル%)

$$0.1/100 \leq (A-B)/(B) \leq 50/100 \quad \dots (II)$$

A: ビニルアルコール系重合体を灰化した後、ICP 発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

B: ビニルアルコール系重合体を水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄し、次いでメタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、乾燥したのち灰化し、ICP 発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

【請求項 2】 ビニルアルコール系重合体が下記式 (III) および (IV) を満足するものであることを特徴とする請求項 1 記載のビニルアルコール系重合体。

$$200 < P < 3790 \times (0.2Y - 1.40 + 2.87/Y) \quad \dots ($$

III)

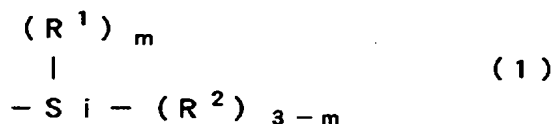
$$1. 4 \leq Y \leq 3.0 \quad \dots (IV)$$

P: ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度

Y: ビニルアルコール系重合体中の 1, 2-グリコール結合量 (モル%)

【請求項 3】 ビニルエステル単量体と下記の一般式 (1)

【化 2】

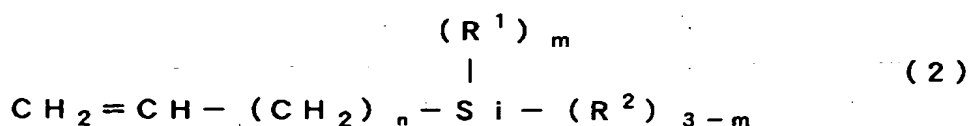


(式中、 R^1 は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシ基またはアシロキシ基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 m は 0～2 の整数である。)

で示されるシリル基を有する単量体とを共重合させ、得られるビニルエステル系重合体をけん化することを特徴とする請求項 1 記載のビニルアルコール系重合体の製造方法。

【請求項 4】 シリル基を有する単量体が下記の一般式 (2)

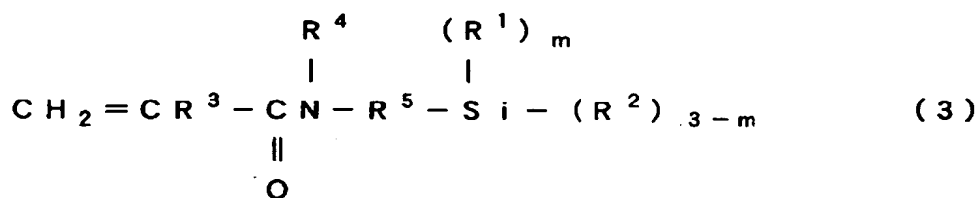
【化 3】



(式中、 R^1 は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシ基またはアシロキシ基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 m は 0～2 の整数であり、 n は 0～4 の整数である。)

または下記の一般式 (3)

【化 4】



(式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシル基またはアシロキシル基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R^5 は炭素数1～5のアルキレン基であるかまたは酸素原子もしくは窒素原子を含む2価の炭化水素基であり、 m は0～2の整数である。)

で示される単量体であることを特徴とする請求項3記載のビニルアルコール系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はビニルアルコール系重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は、ビニルアルコール系重合体の水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなくても水への溶解が可能である、水溶液の状態において優れた粘度安定性を有する、無機物と混合して皮膜を形成させた場合に、無機物とのバインダー力に優れるだけでなく、皮膜が耐水性に優れているなどの特長を備えたシリル基を含有するビニルアルコール系重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリビニルアルコールで代表されるビニルアルコール系重合体（以下、ビニルアルコール系重合体を「PVA」と略記することがある）は水溶性の合成高分子として知られており、合成繊維ビニロンの原料として、あるいは紙加工、繊維加

工、接着剤、乳化重合および懸濁重合用の安定剤、無機物のバインダー、フィルムなどの用途に広範囲に用いられている。PVAは他の合成高分子と比べて強度特性および造膜性が特に優れており、その特性を生かして、紙の表面特性を改善するためのクリアーコーティング剤として、あるいは顔料コーティングにおけるバインダーとして重用されている。

PVAの用途を拡大するためにPVAを変性する試みが種々なされており、そのうちの1つとして、ケイ素（シリル基）含有PVAが挙げられる。シリル基含有PVAは、耐水性、ならびに無機物に対する反応性および接着性に特に優れている。シリル基含有PVAの製造法として、例えば、有機溶媒にトリエチルクロロシラン等のシリル化剤を溶解させた後、粉末状のPVAを添加し、攪拌下に反応させるという方法が知られている（特開昭55-164614号公報）。しかしながら、この方法は、均一な変性物を得るのが困難である、PVAの製造とは別にPVAをシリル化剤と反応させる必要がある等の欠点を有しており、工業的な観点から実施しうる方法であるとは言い難い。

【0003】

これらの問題を解決したシリル基含有PVAの製造法として、例えば、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとの共重合体をけん化する方法（特開昭50-123189号公報）、シリル基を有するアクリルアミド誘導体と酢酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体をけん化する方法（特開昭58-59203号公報）、特定の置換基を有するシリル基を含有する単量体とビニルエステルとの共重合体をけん化する方法（特開昭58-79003号公報）、シリル基を有するアリル系単量体とビニルエステルとの共重合体をけん化する方法（特開平58-164604号公報）などが提案されている。

しかしながら、これらの方法で得られたシリル基含有PVAは、（a）ビニルアルコール系重合体の水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなければ溶解できない場合がある、（b）調製した水溶液の粘度安定性が十分ではなく、また無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、耐水性とバインダー力を同時に満足させることが困難である等の問題を有している。

イオン性親水基を導入したシリル基含有PVAが提案されており（特開昭59

－182803号公報)、さらにシラノール基を側鎖に有するPVAが無機物と強い相互作用を有するとの報告がなされている[日本化学会誌、1994、(4)、365-370]が、このような変性PVAによっても、上記した(a)および(b)の問題が解決されたとは言い難い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

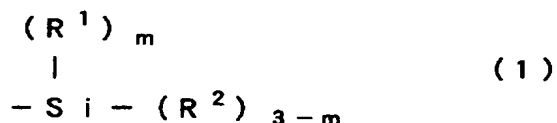
本発明は、ビニルアルコール系重合体の水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなくても水への溶解が可能であり、水溶液の状態において優れた粘度安定性を有し、さらに無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、皮膜が耐水性に優れており、無機物とのバインダー力を兼ね備えたシリル基を含有するビニルアルコール系重合体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、ある特定の要件を満足するシリル基を含有するビニルアルコール系重合体が、ビニルアルコール系重合体の水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなくても水への溶解が可能である、水溶液の状態において優れた粘度安定性を有する、無機物と混合して皮膜を形成させた場合に、無機物とのバインダー力に優れるだけでなく、皮膜が耐水性に優れているなどの特長を備えていることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の一般式(1)

【化5】



(R^1 は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシル基またはアシロキシル基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 m は0～2の整数である。)

で示されるシリル基を有する単量体単位を含有するビニルエステル系重合体をけ

ん化することによって得られるビニルアルコール系重合体であって、下記式 (I) および (II) を満足し、かつ 4 % 水溶液にした時の pH が 4 ~ 8 であることを特徴とするビニルアルコール系重合体である。

$$20 < P \times S < 370 \quad \dots (I)$$

P : ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度

S : 一般式 (1) で示されるシリル基を有する単量体単位の含有量 (モル%)

$$0.1/100 \leq (A-B)/B \leq 50/100 \quad \dots (II)$$

A : ビニルアルコール系重合体を灰化した後、ICP 発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

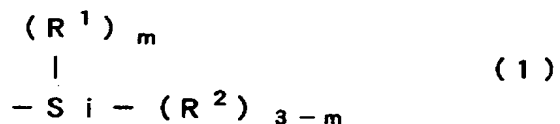
B : ビニルアルコール系重合体を水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄し、次いでメタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、乾燥したのち灰化し、ICP 発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のビニルアルコール系重合体は、上記したように、下記の一般式 (1)

【化 6】



(R¹ は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、R² はアルコキシ基またはアシロキシ基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、m は 0 ~ 2 の整数である。)

で示されるシリル基を有する単量体単位を含有するビニルエステル系重合体をけん化することによって得られるビニルアルコール系重合体であって、下記式 (I) および (II) を満足し、かつ 4 % 水溶液にした時の pH が 4 ~ 8 であることが必要である。

$$20 < P \times S < 370 \quad \dots (I)$$

P : ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度

S: 一般式 (1) で示されるシリル基を有する単量体単位の含有量 (モル%)

$$0.1/100 \leq (A-B)/B \leq 50/100 \quad \dots (II)$$

A: ビニルアルコール系重合体を灰化した後、ICP 発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

B: ビニルアルコール系重合体を水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄し、次いでメタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、乾燥したのち灰化し、ICP 発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

【0007】

本発明のビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度 (P) は JIS-K6726 に準じて測定される。すなわち、シリル基を含有するビニルアルコール系重合体をけん化度 99.5 モル% 以上に再けん化し、精製した後、30℃ の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29) (1 / 0.62)$$

【0008】

本発明のビニルアルコール系重合体において、シリル基を有する単量体単位の含有量 S (モル%) は、けん化する前のビニルエステル系重合体のプロトン NMR から求められる。ここでけん化する前のビニルエステル系重合体のプロトン NMR を測定するに際しては、該ビニルエステル系重合体をヘキサノーアセトンにより再沈精製して重合体中から未反応のシリル基を有する単量体を完全に取り除き、次いで 90℃ 減圧乾燥を 2 日間行った後、CDCl₃ 溶媒に溶解して分析に供する。

【0009】

本発明のビニルアルコール系重合体は、ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度 (P) とシリル基を有する単量体単位の含有量 (S) の積 (P×S) が $20 < P \times S < 370$ の関係を満足する必要がある。P×S は、好ましくは $40 < P \times S < 360$ 、さらに好ましくは $80 < P \times S < 350$ の関係を満足するのがよい。P×S が 20 以下の場合には、シリル基含有 PVA から無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、十分な耐水性やバインダー力が発揮されず、P×S が 370 以上の場合には、シリル基含有 PVA の水溶液を調製する際にアルカリや

酸を添加しなければ溶解できない場合がある。

【0010】

本発明のビニルアルコール系重合体は、これを灰化した後、ICP発光分析により求められるケイ素原子の含有量(A) (ppm)と、水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄し、次いでメタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、乾燥したのち灰化し、ICP発光分析により求められるケイ素原子の含有量(B) (ppm)とが、

$$0.1/100 \leq (A-B)/(B) \leq 50/100$$

の関係式を満足する必要がある。(A-B)/(B)のさらに好ましい範囲は0.3/100~25/100であり、特に好ましい範囲は0.4/100~20/100である。(A-B)/(B)が50/100を超えると、シリル基含有PVAの水溶液の粘度安定性が悪化し、好ましくない。また、(A-B)/(B)が0.1/100に満たない場合には、無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、耐水性および無機物とのバインダー力が低下し、さらに(A-B)/(B)が0.1/100に満たないビニルアルコール系重合体はその製造の際の洗浄にコストがかかるため現実的ではない。

ここで、上記ケイ素原子の含有量(B)を求めるにあたり、ビニルアルコール系重合体の標準的な洗浄方法は、まず、ビニルアルコール系重合体1重量部に対して、ビニルアルコール系重合体のビニルアルコール単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.01となるように、水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液を10重量部添加して1時間煮沸した後、ろ別する操作を5回繰り返す、次いで、メタノールによるソックスレー抽出を1週間行う方法である。上記洗浄方法において、水酸化ナトリウムを含有するメタノールによる洗浄操作およびメタノールによるソックスレー抽出は、ビニルアルコール系重合体中のケイ素原子の含有量がほぼ変化しなくなるまで行われるものであり、この条件が満たされる範囲において、水酸化ナトリウムを含有するメタノールによる洗浄操作回数およびメタノールによるソックスレー抽出期間は適宜増減してもよい。

【0011】

ビニルアルコール系重合体を灰化した後、ICP発光分析により求められるケ

イ素原子の含有量 (A) は、ビニルアルコール系重合体中に含まれる全てのケイ素原子の含有量を示すと考えられる。また、ビニルアルコール系重合体を水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄し、次いでメタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、乾燥したのち灰化し、ICP発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (B) は、ビニルアルコール系重合体の主鎖に直接組み込まれたシリル基含有単量体に由来するケイ素原子の含有量を示すと考えられる。ケイ素原子の含有量 (B) を求めるに当たり、ビニルアルコール系重合体は水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄され、その際にシロキサン結合 ($-Si-O-Si-$) が切断されるので、ケイ素原子の含有量 (B) は、ビニルアルコール系重合体の主鎖に直接組み込まれたシリル基含有単量体以外のシリル基含有単量体を取り除かれた状態でのケイ素原子の含有量を示していると考えられる。したがって、上記の関係式

$$0.1/100 \leq (A-B)/B \leq 50/100$$

における (A-B) は、ビニルアルコール系重合体の主鎖に直接導入されていないシリル基を有する単量体単位に由来するシリル基の含有量を示していると考えられる。

【0012】

ビニルアルコール系重合体における (A-B)/B の値が大きい場合には、ビニルアルコール系重合体に余剰のシリル基を有する単量体単位が多く含まれていることを意味しており、ビニルアルコール系重合体における (A-B)/B の値が小さい場合には、ビニルアルコール系重合体の主鎖に直接導入されていない、余剰のシリル基を有する単量体単位の量が少ないことを意味している。

(A-B)/B の値が大き過ぎると、余剰のシリル基を含有する単量体単位と、主鎖に組み込まれたシリル基含有単量体単位との間でシロキサン結合 ($-Si-O-Si-$) が形成されることにより、ビニルアルコール系重合体の分子の運動性が制限されるため、水溶液の粘度安定性が低下し、あるいは無機物との相互作用が大きくなり過ぎるために、例えば、無機物との混合水溶液を調製する際に均一な溶液を得ることができない場合があると考えられる。

【0013】

(A-B) / (B) の値が小さ過ぎると、余剰のシリル基を含有する単量体単位と、主鎖に組み込まれたシリル基含有単量体単位との間で形成されるシロキサン結合 ($-Si-O-Si-$) の割合が少なく、ビニルアルコール系重合体に含まれるシリル基の量が低下して、ビニルアルコール系重合体と無機物との相互作用が小さくなり、無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、耐水性および無機物とのバインダー力が低下すると考えられる。

【0014】

本発明のビニルアルコール系重合体は4%水溶液にした時のpHが4～8である必要がある。pHのさらに好ましい範囲は4.5～7であり、特に好ましい範囲は5～6.5である。4%水溶液のpHが4に満たない場合には、ビニルアルコール系重合体水溶液の粘度安定性が低下し、4%水溶液のpHが8を超える場合には、無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、皮膜の耐水性が低下するため好ましくない。

【0015】

本発明のビニルアルコール系重合体は下記式 (III) および (IV) を満足するものであることが好ましい。

$$200 < P < 3790 \times (0.2Y - 1.40 + 2.87/Y) \quad \dots (III)$$

$$1.4 \leq Y \leq 3.0 \quad \dots (IV)$$

P: ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度

Y: ビニルアルコール系重合体中の1, 2-グリコール結合量 (モル%)

【0016】

上記式 (III) において、P (ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度) が200以下の場合には、PVAが本来有する皮膜強度などの特長が失われる傾向がある。また、Pが $3790 \times (0.2Y - 1.40 + 2.87/Y)$ を含んでそれ以上の場合には、無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、無機物とのバインダー力が低下することがある。

【0017】

本発明のビニルアルコール系重合体に含まれる1, 2-グリコール結合含有量

(Y) は、たとえばエチレンカーボネートを共重合させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。ビニルアルコール系重合体中の 1, 2-グリコール結合含有量はプロトン NMR のピークから求めることができる。

ここでビニルアルコール系重合体のプロトン NMR 測定に際しては、該重合体をけん化度 99.9 モル%以上に再けん化した後、メタノールにより十分に洗浄する。次いで該重合体を 90℃で 2 日間減圧乾燥した後、DMSO-d₆ に溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えて 80℃でプロトン NMR を測定する。ビニルアルコール系重合体に含まれる 1, 2-グリコール結合含有量は、ビニルアルコール単位のメチンに由来する 3.2~4.0 ppm のピーク (積分値 α) と、1, 2-グリコール結合の 1 つのメチンに由来する 3.25 ppm のピーク (積分値 β) とから、次式にしたがって算出することができる。

$$1, 2\text{-グリコール結合含有量 (モル\%)} = 100 \times \beta / \alpha$$

【0018】

本発明のビニルアルコール系重合体に含まれるシリル基を表す一般式 (1) において、R¹ は炭素数 1~5 のアルキル基であり、R² はアルコキシ基またはアシロキシ基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、m は 0~2 の整数である。

ここで、R¹ で表される炭素数 1~5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチル基、イソペンチル基などが挙げられる。R² で表されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシロキシ基、オクチロキシ基、ラウリロキシ基、オレイロキシ基などが挙げられ、また、アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基などが挙げられる。これらのアルコキシ基またはアシロキシ基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、その置換基の例として、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基を挙げることができる。

【0019】

本発明のビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル単量体と一般式 (1) で示されるシリル基を有する単量体とを共重合させ、得られるビニルエステル系重合体をけん化することにより製造することができる。

【0020】

また、本発明のビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル単量体と一般式 (1) で示されるシリル基を有する単量体とを 2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で共重合させ、得られるビニルエステル系重合体をけん化することによっても製造することができる。この方法により、チオール化合物に由来する官能基が末端に導入されたビニルアルコール系重合体を得られる。

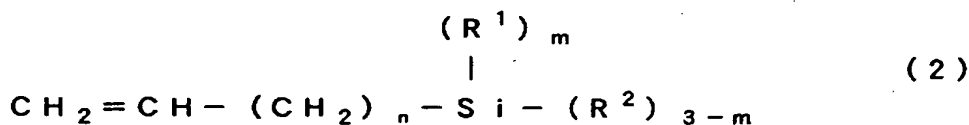
【0021】

このようなビニルアルコール系重合体の製造に用いられるビニルエステル単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

【0022】

ビニルエステル単量体とのラジカル共重合に用いられる一般式 (1) で示されるシリル基を有する単量体として、下記の一般式 (2)

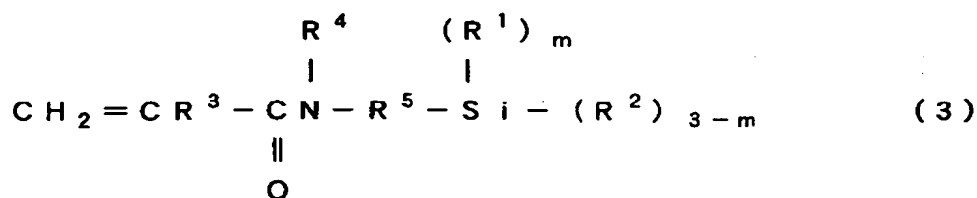
【化7】



(式中、 R^1 は炭素数 1～5 のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシ基またはアシロキシ基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 m は 0～2 の整数であり、 n は 0～4 の整数である。)

または下記の一般式 (3)

【化 8】



(式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^2 はアルコキシル基またはアシロキシル基であって、これらの基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R^5 は炭素数1～5のアルキレン基であるかまたは酸素原子もしくは窒素原子を含む2価の炭化水素基であり、 m は0～2の整数である。

)

で示される化合物を挙げることができる。

【0023】

上記一般式(2)および一般式(3)において、 R^1 で表される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、イソペンチル基などが挙げられる。 R^2 で表されるアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシロキシ基、オクチロキシ基、ラウリロキシ基、オレイロキシ基などが挙げられ、また、アシロキシル基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基などが挙げられる。これらのアルコキシル基またはアシロキシル基は酸素を含有する置換基を有していてもよく、その置換基の例として、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシル基を挙げることができる。また、 R^4 で表される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、イソペンチル基などが挙げられる。 R^5 で表され

る炭素数 1～5 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などが挙げられ、また、酸素原子または窒素原子を含む 2 価の炭化水素基としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ などが挙げられる。

【0024】

上記式 (2) で示される単量体としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルジメチルエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクチロキシシラン、ビニルジメトキシオクチロキシシラン、ビニルトリオクチロキシシラン、ビニルメトキシジラウロキシシラン、ビニルジメトキシラウロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシランなどが挙げられる。

上記式 (2) において n が 1 以上のシリル基を有する単量体とビニルエステル単量体を共重合させる場合には、得られるビニルエステル系重合体の重合度が低下する傾向がある。その点、ビニルトリメトキシシランは、ビニルエステル単量体と共重合させた場合に、得られるビニルエステル系重合体の重合度の低下を抑えることができるうえ、工業的な製造が容易で安価に入手できることから好ましく用いることができる。

【0025】

また、上記式(3)で示される単量体としては、例えば、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリ(β -メトキシエトキシ)シラン、2-(メタ)アクリルアミド-エチルトリメトキシシラン、1-(メタ)アクリルアミド-メチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-イソプロピルトリメトキシシラン、N-(2-(メタ)アクリルアミド-エチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、(3-(メタ)アクリルアミド-プロピル)-オキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルアセトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-エチルアセトキシシラン、4-(メタ)アクリルアミド-ブチルアセトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルプロピオニルオキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルアセトキシシラン、N-(2-(メタ)アクリルアミド-エチル)-アミノプロピルアセトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルイソブチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-エチルジメチルメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルメチルジアセトキシシラン、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルヒドロジェンジメトキシシラン、3-(N-メチル-(メタ)アクリルアミド)-プロピルトリメトキシシラン、2-(N-エチル-(メタ)アクリルアミド)-エチルアセトキシシランなどが挙げられる。

これらの単量体の中でも、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリメトキシシランおよび3-(メタ)アクリルアミド-プロピルアセトキシシランは、工業的な製造が比較的容易で安価に入手できることから好ましく用いることができ、また2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメトキシシランおよび2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロピルアセトキシシランはアミド結合が酸またはアルカリに対して著しく安定であることから、好ましく用いることができる。

【0026】

シリル基を有する単量体とビニルエステル単量体とを共重合させる方法として

は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その方法の中でも、無溶媒で行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒を用いて行う溶液重合法が通常採用される。塊状重合法や溶液重合法で共重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式および連続式のいずれの方式にても実施可能である。溶液重合法を採用して共重合反応を行う際に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合反応に使用される開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)などのアゾ系開始剤; 過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。共重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、50℃~180℃の範囲が適当である。

【0027】

シリル基を有する単量体とビニルエステル単量体とをラジカル共重合させる際には、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、必要に応じて、共重合可能な単量体を共重合させることができる。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類; フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸またはその誘導体; アクリル酸またはその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル等のアクリル酸エステル類; メタクリル酸またはその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル等のメタクリル酸エステル類; アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体; メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体; メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類; エチレングリ

コールビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン基を有する単量体などが挙げられる。これらのシリル基を有する単量体およびビニルエステル単量体と共重合可能な単量体の使用量は、その使用される目的および用途等によっても異なるが、通常、共重合に用いられる全ての単量体を基準にした割合で20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

【0028】

シリル基を有する単量体とビニルエステル単量体とを共重合させることによって得られたビニルエステル系重合体は、次いで、公知の方法にしたがって溶媒中でけん化され、ビニルアルコール系重合体へと導かれる。

【0029】

ビニルエステル系重合体のけん化反応の触媒としては通常アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。アルカリ性物質の使用量は、ビニルエステル系重合体中のビニルエステル単量体単位を基準にしたモル比で0.004～0.5の範囲内であることが

好ましく、0.005～0.05の範囲内であることが特に好ましい。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加しても良いし、あるいはけん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加しても良い。

けん化反応に用いることができる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく用いられ、その使用にあたり、メタノールの含水率が好ましくは0.001～1重量%、より好ましくは0.003～0.9重量%、特に好ましくは0.005～0.8重量%に調整されているのがよい。

けん化反応は、好ましくは5～80℃、より好ましくは20～70℃の温度で行われる。けん化反応に必要とされる時間は、好ましくは5分間～10時間、より好ましくは10分間～5時間である。けん化反応は、バッチ法および連続法のいずれの方式にても実施可能である。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存するけん化触媒を中和しても良く、使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、および酢酸メチルなどのエステル化合物などを挙げることができる。

【0030】

本発明のビニルアルコール系重合体のけん化度について特に制限はないが、けん化度は好ましくは80モル%以上、より好ましくは85モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。そして、無機物を含有する皮膜を形成させた場合に、皮膜の耐水性を良好なものにするという観点から、ビニルアルコール系重合体の最適のけん化度は95モル%以上である。

【0031】

けん化反応により得られたビニルアルコール系重合体は、必要に応じて、洗浄することができ、この操作は、前述したビニルアルコール系重合体における(A-B)/(B)の値を調整する手段として有用である。

使用可能な洗浄液としては、メタノールなどの低級アルコール、酢酸メチルなどの低級脂肪酸エステル、およびそれらの混合物などを挙げることができ、これらの洗浄液には、少量の水、またはアルカリもしくは酸が添加されていても良い。

。

【0032】

ビニルアルコール系重合体を洗浄するのに採用される方法は、ビニルエステル単量体とシリル基を有する単量体とを共重合させる際の重合率、共重合によって得られるビニルエステル系重合体の重合度、ビニルエステル系重合体をけん化することによって得られるビニルアルコール系重合体のけん化度等により異なり、これを一律に規定するのは困難である。その方法の一つとして、例えば、ビニルエステル単量体とシリル基を有する単量体との共重合体（ビニルエステル系重合体）をアルコール溶液中でけん化することによって得られる、乾燥する前のアルコールなどが含浸された湿潤状態のビニルアルコール系重合体の重量に対して1～20倍量のメタノールなどの低級アルコール、酢酸メチルなどの低級脂肪酸エステル、またはそれらの混合物を洗浄液として用い、20℃～洗浄液の沸点の温度条件にて30分～10時間程度洗浄するという方法を挙げることができる。

【0033】

本発明のビニルアルコール系重合体は粉末の状態での保存および輸送することが可能であり、また、使用に際しては、粉末の状態のまま、あるいは液体に分散させた状態で使用することができる。ビニルアルコール系重合体を水に溶解させて水溶液として使用することもでき、この場合には、ビニルアルコール系重合体を水に分散させた後、攪拌しながら加温することにより均一な水溶液とすることができる。なお、この場合には、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリを特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができる。

【0034】

本発明のビニルアルコール系重合体は、ビニルアルコール系重合体の水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなくても水への溶解が可能である、水溶液の状態において優れた粘度安定性を有する、無機物と混合して皮膜を形成させた場合に、無機物とのバインダー力に優れるだけでなく、形成された皮膜が耐水性に優れているなどの特長を備えており、その特性を生かして、紙用コーティング剤として用いることができる。この他にも、本発明のビニルアルコール系重合体は水酸基、ビニルエステル基、シリル基などの官能基の機能を生かした種々の用途において用いることができ、その例として、紙の内添

サイズ剤、繊維加工剤、染料、グラスファイバーのコーティング剤、金属の表面コート剤、防曇剤等の被覆剤、木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、不織布バインダー、繊維状バインダー、石膏ボードおよび繊維板等の建材用バインダー、各種エマルジョン系接着剤の増粘剤、尿素樹脂系接着剤の添加剤、セメントおよびモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤等の各種接着剤、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル等の各種エチレン系不飽和単量体の乳化重合用分散剤、塗料、接着剤等の顔料分散用安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル等の各種エチレン性不飽和単量体の懸濁重合用分散安定剤、繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、水溶性繊維、暫定皮膜等の成形物、疎水性樹脂への親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他の成形物用添加剤等の合成樹脂用配合剤、土質改良剤、土質安定剤等を挙げることができる。

また、本発明のビニルアルコール系重合体をアセトアルデヒドやブチルアルデヒド等のアルデヒド化合物を用いてアセタール化して得られるビニルアセタール系重合体は、安全ガラス用中間膜、セラミックスバインダー、インク分散剤、感光性材料等の用途に有用である。

【0035】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、PVAの分析、PVA水溶液の粘度安定性、無機物を含有する皮膜の耐水性、およびPVAと無機物とのバインダー力の評価は以下のように行なった。

【0036】

[PVAの分析方法]

PVAの分析は、特に断らない限りJIS-K6726に記載の方法にしたがって行なった。

PVAに含まれるシリル基を有する単量体単位の量および1,2-グリコール結合の量は、前述した方法にしたがって、500MHzのプロトンNMR測定装

置 (JEOL GX-500) を用いて求めた。

【0037】

[PVAに含まれるケイ素原子の含有量の分析方法]

PVAに含まれるケイ素原子の含有量は、前述した方法にしたがって、ジャーレルアッシュ社製 ICP 発光分析装置 IRIS AP を用いて求めた。

【0038】

[PVA水溶液の粘度安定性]

8%のPVA水溶液を調製して10℃恒温槽中に放置し、該PVA水溶液の温度が10℃になった直後の粘度と7日後の粘度を測定した。PVA水溶液の温度が10℃になった直後の粘度で7日後の粘度を除した値(7日後/直後)を求め、以下の基準にしたがって判定した。

A: 1.5倍未満。

B: 1.5倍以上2.5倍未満。

C: 2.5倍以上4.0倍未満。

D: 4.0倍以上であるが、PVAはゲル化していない。

E: PVAは流動性を失いゲル化している。

【0039】

[無機物を含有する皮膜の耐水性]

4%のPVA水溶液を調製し、これにPVA/コロイダルシリカの固形分基準の重量比が100/10となるように、コロイダルシリカ(日産化学工業製:スノーテックスST-O)の20%水分散液を加えた後、20℃で流延して厚み40μmの皮膜を得た。得られた皮膜を120℃で10分間熱処理した後、縦10cm、横10cmの大きさに切り出し、試験片を作製した。この試験片を20℃の蒸留水に24時間浸漬した後、取り出し(回収し)、表面に付着した水分をガーゼで拭き取り、水膨潤時の重量を測定した。水膨潤時の重量を測定した試験片を105℃で16時間乾燥した後、乾燥時の重量を測定した。ここで水膨潤時の重量を乾燥時の重量で除した値を求めてこれを膨潤度(倍)とし、以下の基準にしたがって判定した。

A: 5.0倍未満。

B: 5.0倍以上8.0倍未満。

C: 8.0倍以上12.0倍未満。

D: 12.0倍以上であるが、蒸留水に浸漬後の試験片を回収できる。

E: 蒸留水に浸漬した試験片を回収することができない。

【0040】

[PVAと無機物とのバインダー力]

シリカ（水沢化学工業製：ミズカシルP78D）およびシリカの重量に対し0.2%の分散剤（東亜合成化学工業製：アロンT40）をホモミキサーにて水に分散し、シリカの20%水分散液を調製した。このシリカ水分散液に、シリカ/PVAの固形分基準の重量比が100/30となるように、10%に調整したPVA水溶液を添加し、シリカ分散PVA水溶液を得た。

得られたシリカ分散PVA水溶液を、ワイヤーバーを用いて、上質紙の表面に 60 g/m^2 の坪量で塗布した。その後、上質紙を熱風乾燥機を用い 100°C で3分間乾燥して、評価用試料を得た。乾燥後の上質紙（評価用試料）における塗布量は 11 g/m^2 であった。

評価用試料について、IGT印刷適性試験機を用い、印圧 50 kg/cm^2 にて測定を行い、評価用試料の表面の紙むけが起こった時点の印刷速度（ cm/sec ）を以って表面強度とし、以下の基準にしたがってバインダー力を評価した。なお、IGT印刷適性試験機を用いて測定を行うにあたり、IGTピックオイルM（大日本インキ化学工業製）を用い、スプリング駆動Bの機構を採用した。

A: 260 cm/sec 以上。

B: 220 cm/sec 以上 260 cm/sec 未満。

C: 180 cm/sec 以上 220 cm/sec 未満。

D: 140 cm/sec 以上 180 cm/sec 未満。

E: 140 cm/sec 未満。

【0041】

以下の実施例および比較例で用いたPVAは以下のようにして製造した。

PVA1

攪拌機、温度センサー、滴下漏斗および還流冷却管を備え付けた6Lセパラブ

ルフラスコに、酢酸ビニル 2450 部、メタノール 315 部、ビニルトリメトキシシランを 1 重量%含有するメタノール溶液 735 部を仕込み、攪拌下に系内を窒素置換した後、内温を 60℃まで上げた。この系に 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 0.8 部含有するメタノール 20 部を添加し、重合反応を開始した。重合開始時点よりビニルトリメトキシシランを 1 重量%含有するメタノール 55 部を系内に添加しながら 4 時間重合反応を行い、その時点で重合反応を停止した。重合反応を停止した時点における系内の固形分濃度は 34.6%であった。次いで、系内にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系重合体を 40%含有するメタノール溶液を得た。

このビニルエステル系重合体を 40%含有するメタノール溶液に対して、ビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0.02、ビニルエステル系重合体の固形分濃度が 30 重量%となるように、メタノール、および水酸化ナトリウムを 10 重量%含有するメタノール溶液をこの順序で攪拌下に加え、40℃でけん化反応を開始した。

けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した直後にこれを反応系から取り出して粉碎し、次いで、この粉碎物に対して、けん化反応の開始から 1 時間が経過した時点で酢酸メチルを添加することで中和し、メタノールで膨潤した PVA を得た。このメタノールで膨潤した PVA に対して重量基準で 6 倍量（浴比 6 倍）のメタノールを加え、還流下に 1 時間洗浄し、次いで 65℃で 16 時間乾燥して PVA を得た。

得られた PVA におけるビニルトリメチルシラン単位の含有量は 0.20 モル%、1, 2-グリコール結合量は 1.56 モル%、けん化度は 98.5 モル%、重合度は 1700 であった。また、上記した PVA に含まれるケイ素原子含有量の分析方法に従って求められた $(A-B)/(B)$ の値は 10.9/100 であり、4% PVA 水溶液の pH は 6.0 であった。

【0042】

PVA 2~12

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、シリル基を有する単量体の種類およびその仕込み量、共重合成分の使用の有無、重合開始剤の種類およびその使用量

、重合反応の条件、けん化反応の条件等を表 1 に示すように変化させた以外は PVA 1 と同様の方法により各種の PVA (PVA 2 ~ 12) を合成した。但し、重合温度が重合系の沸点を超える場合には、攪拌機、温度センサーおよびフィードポンプを備え付けた 5 L オートクレーブを反応槽として使用した。得られた PVA について分析した結果を表 2 に示す。

【0043】

PVA 13

ビニルエステル系重合体に対して、ビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0.01 となるように、水酸化ナトリウムを 10 重量%含有するメタノール溶液を添加してけん化反応を行った以外は、PVA 1 と同様の方法により PVA 13 を合成した。得られた PVA について分析した結果を表 2 に示す。

【0044】

PVA 14

ビニルエステル系重合体に対して、ビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0.01 となるように、水酸化ナトリウムを 10 重量%含有するメタノール溶液を添加してけん化反応を行った以外は、PVA 3 と同様の方法により PVA 14 を合成した。得られた PVA について分析した結果を表 2 に示す。

【0045】

PVA 15

メタノールによる洗浄の操作を省略した以外は PVA 1 と同様の方法により PVA 15 を合成した。得られた PVA について分析した結果を表 4 に示す。

【0046】

PVA 16

けん化反応で得られた PVA を酢酸メチルで中和する前に、メタノールを用いたソックスレー抽出による洗浄の操作を加えた以外は PVA 1 と同様の方法により PVA 16 を合成した。得られた PVA の分析値を表 4 に示す。

【0047】

PVA 17

酢酸メチルの代わりに、けん化反応に用いた水酸化ナトリウムの5倍のモル数の酢酸を用いて中和を行い、さらにメタノールによる洗浄（浴比6倍）を室温で1時間行った以外はPVA1と同様の方法によりPVA17を合成した。得られたPVAの分析値を表4に示す。

【0048】

PVA 18

酢酸メチルによる中和を行わず、さらにメタノールによる洗浄（浴比6倍）を室温で1時間実施した以外はPVA1と同様の方法によりPVA18を合成した。得られたPVAの分析値を表4に示す。

【0049】

PVA 19～23

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、シリル基を有する単量体の使用の有無およびその仕込み量、共重合成分の使用の有無、重合開始剤の使用量、重合反応の条件等を表3に示すように変化させた以外はPVA1と同様の方法により、各種のPVA（PVA19～23）を合成した。得られたPVAの分析値を表4に示す。なお、PVA23は水に不溶であったため、1%水酸化ナトリウム水溶液に溶解して、重合度を測定した。

【0050】

PVA 24

ビニルエステル系重合体に対して、ビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.01となるように、水酸化ナトリウムを10重量%含有するメタノール溶液を添加してけん化反応を行った以外は、PVA19と同様の方法によりPVA24を合成した。得られたPVAについて分析した結果を表4に示す。

【0051】

PVA 25

ビニルエステル系重合体に対して、ビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.01となるように、水酸化ナトリウム

を10重量%含有するメタノール溶液を添加してけん化反応を行った以外は、PVA21と同様の方法によりPVA25を合成した。得られたPVAについて分析した結果を表4に示す。

【0052】

実施例1～実施例14

PVA1～PVA14について、PVA水溶液の粘度安定性、無機物を含有する皮膜の耐水性、およびPVAと無機物とのバインダー力を評価した。その結果を表5に示す。

【0053】

比較例1～比較例11

PVA15～PVA25について、PVA水溶液の粘度安定性、無機物を含有する皮膜の耐水性、およびPVAと無機物とのバインダー力を評価した。その結果を表5に示す。

【0054】

【表 1】

PVAの 種類	初期仕込み		シリル基を有する単量体						その他単量体		開始剤		重合条件			けん化条件	
	VAc (部)	MeOH (部)	種類	MeOH 溶液濃度 (wt%)	初期 仕込み量 (部)	逐次 添加量 (部)	種類	初期 仕込み量 (部)	種類	初期 添加量 (部)	逐次 添加量 (部)	重合 温度 (℃)	重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (%)	けん化 濃度 (%)	NaOH モル比	
PVA 1	2450	315	VMS	1.0	735	55	—	—	AIBN	0.8	—	60	4.0	34.6	30	0.02	
PVA 2	1750	962	VMS	1.0	788	59	—	—	AIBN	2.2	—	60	4.0	24.8	30	0.02	
PVA 3	1225	1354	VMS	1.0	921	97	—	—	AIBN	2.4	—	60	5.0	24.1	35	0.015	
PVA 4	2240	560	VMS	1.0	6.72 ^(注1)	35	—	—	AIBN	0.14	0.28	80	4.0	27.6	30	0.02	
PVA 5	2240	560	VMS	1.0	11.77 ^(注1)	62	—	—	V-40	0.01	0.13	120	3.5	27.7	30	0.015	
PVA 6	1820	980	VMS	2.0	19.20 ^(注1)	50	—	—	VAm-110	0.13	2.17	150	4.0	22.9	35	0.015	
PVA 7	1820	980	VMS	2.0	19.20 ^(注1)	50	—	—	VAm-110	0.03	1.54	165	4.0	23.1	40	0.02	
PVA 8	1400	1681	VMS	0.5	419	29	—	—	NPP	2.9	3.6	50	4.0	17.9	35	0.025	
PVA 9	2450	315	VMS	1.0	735	55	VC	8.4	AIBN	1.2	—	60	4.0	34.2	30	0.02	
PVA10	2450	1400	AMPTMS	4.0	8.2	50	—	—	AIBN	0.8	—	60	4.0	34.5	30	0.025	
PVA11	2450	315	VMS	1.0	735	55	VC	23.2	AIBN	1.5	—	60	4.0	33.9	30	0.02	
PVA12	300	2729	VMS	0.5	421	55	—	—	AIBN	2.5	—	60	5.0	6.8	60	0.02	

VMS: ビニルメタクリレート, AMPTMS: 2-アクリルアミド-2-メチルプロピルトリメチルシラン, VC: ビニルカルボネート, AIBN: 2,2'-アジビスイソブチロニトリル,
V-40: 1,1'-アジビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル), VAm-110: 2,2'-アジビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド), NPP: n-ブチルパーオキシカーボネート
注1: シリル基を有する単量体をメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

【0055】

【表2】

PVAの 種類	シリル基含有 単量体の 含有量 (モル%)	重合度	1,2-グリコール 結合量 (モル%)	けん化度 (モル%)	(A-B)/(B)	4% 水溶液 pH
PVA 1	0.20	1700	1.56	98.5	10.9/100	6.0
PVA 2	0.30	1000	1.56	98.7	9.2/100	6.0
PVA 3	0.50	500	1.56	98.2	0.7/100	6.0
PVA 4	0.20	1700	1.82	98.4	12.5/100	5.0
PVA 5	0.35	1000	2.34	98.5	9.8/100	4.0
PVA 6	0.70	500	2.74	98.5	0.6/100	4.0
PVA 7	0.90	400	2.95	98.5	0.5/100	5.0
PVA 8	0.10	750	1.44	98.7	1.2/100	6.0
PVA 9	0.20	1700	1.90	98.5	10.5/100	6.0
PVA10	0.10	2500	1.56	98.6	0.3/100	6.0
PVA11	0.20	1700	2.50	98.5	10.3/100	6.0
PVA12	0.50	150	1.56	98.5	0.4/100	6.0
PVA13	0.20	1700	1.56	93.2	9.8/100	6.0
PVA14	0.50	500	1.56	91.2	0.5/100	6.0

【0056】

【表 3】

PVAの 種類	初期仕込み		シリル基を有する単量体			その他単量体		開始剤		重合条件			けん化条件			
	VAc (部)	MeOH (部)	種類	MeOH 溶液濃度 (wt%)	初期 仕込み量 (部)	逐次 添加量 (部)	種類	仕込み量 (部)	初期 添加量 (部)	逐次 添加量 (部)	重合 温度 (℃)	重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (%)	けん化 濃度 (%)	NaOH モル比	
PVA19	2450	1050	なし	—	—	—	—	—	AIBN	0.6	—	60	4.0	35.0	30	0.02
PVA20	1750	1750	なし	—	—	—	—	—	AIBN	1.3	—	60	4.0	25.0	30	0.02
PVA21	1225	2275	なし	—	—	—	—	—	AIBN	2.5	—	60	5.0	24.5	35	0.02
PVA22	1225	1725	VMS	0.1	550	58	—	—	AIBN	2.6	—	60	5.0	24.1	35	0.03
PVA23	2450	436	VMS	3.0	614	46	—	—	AIBN	0.9	—	60	4.0	34.9	30	0.025

【0057】

【表 4】

PVAの 種類	シリル基含有 単量体の 含有量 (モル%)	重合度	1,2-グリコール 結合量 (モル%)	けん化度 (モル%)	(A-B)/(B)	4% 水溶液 pH
PVA15	0.20	1700	1.56	98.5	54.0/100	6.0
PVA16	0.20	1700	1.56	98.1	0.04/100	6.0
PVA17	0.20	1700	1.56	98.2	14.5/100	3.0
PVA18	0.20	1700	1.56	99.3	7.2/100	8.5
PVA19	0	1700	1.56	98.7	—	6.0
PVA20	0	1000	1.56	98.4	—	6.0
PVA21	0	500	1.56	98.2	—	6.0
PVA22	0.03	500	1.56	98.8	0.4/100	6.0
PVA23	0.50	1700	1.56	98.3	15.0/100	6.0
PVA24	0	1700	1.56	93.3	—	6.0
PVA25	0	500	1.56	92.6	—	6.0

【0058】

【表 5】

	PVAの 種類	PVA水溶液の 粘度安定性	無機物を含有す る皮膜の耐水性	バインダー力
実施例 1	PVA 1	B	A	A
実施例 2	PVA 2	B	A	A
実施例 3	PVA 3	B	A	A
実施例 4	PVA 4	A	A	A
実施例 5	PVA 5	A	A	A
実施例 6	PVA 6	A	A	A
実施例 7	PVA 7	A	A	A
実施例 8	PVA 8	A	A	A
実施例 9	PVA 9	A	A	A
実施例10	PVA10	A	A	A
実施例11	PVA11	A	C	C
実施例12	PVA12	B	C	C
実施例13	PVA13	A	B	B
実施例14	PVA14	A	B	B
比較例 1	PVA15	D	-(注1)	-(注1)
比較例 2	PVA16	B	D	D
比較例 3	PVA17	E	B	B
比較例 4	PVA18	B	D	D
比較例 5	PVA19	B	E	E
比較例 6	PVA20	B	E	E
比較例 7	PVA21	B	E	E
比較例 8	PVA22	B	E	E
比較例 9	PVA23	-(注2)	-(注2)	-(注2)
比較例10	PVA24	A	E	E
比較例11	PVA25	A	E	E

注1: 無機物を含有する均一な水溶液が調製できない。

注2: PVAが水溶液に対して完全に溶解しない。

【0059】

表5の結果から、本発明に相当するビニルアルコール系重合体は、水溶液の粘度安定性、無機物を含有する皮膜の耐水性、および無機物とのバインダー力がバランスよく優れていることが分かる（実施例1～14）。特に、ビニルアルコール系重合体が前述の式（III） $[200 < P < 3790 \times (0.2Y - 1.40 + 2.87/Y)]$ および式（IV） $[1.4 \leq Y \leq 3.0]$ を満足する場合には、各種物性のバランスがさらに優れたものとなる（実施例1～10、13および14）。

一方、 $(A-B)/B$ が $50/100$ を超えるビニルアルコール系重合体

の場合には、無機物を含有する水溶液を調製しようとしても、均一な水溶液が得られなかった（比較例 1）。（ $A-B$ ）／（ B ）が 0.1／100 に満たないビニルアルコール系重合体は、無機物を含有する皮膜の耐水性、および無機物とのバインダー力が十分ではないことが分かる（比較例 2）。

さらに、4%水溶液の pH が 4 に満たないビニルアルコール系重合体は、水溶液の粘度安定性が低下（比較例 3）し、pH が 8 を超えるビニルアルコール系重合体は、無機物を含有する皮膜の耐水性、および無機物とのバインダー力が十分ではなかった（比較例 4）。

また、 P （ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度） $\times S$ （シリル基を有する単量体単位の含有量）が 20 以下のビニルアルコール系重合体は、無機物を含有する皮膜の耐水性、および無機物とのバインダー力が十分ではなく（比較例 8）、 $P \times S$ が 370 以上のビニルアルコール系重合体は、水に完全に溶解しないことから、評価することができなかった（比較例 9）。

シリル基含有単量体を全く含まないビニルアルコール系重合体の場合は、無機物を含有する皮膜の耐水性、および無機物とのバインダー力が十分ではなかった（比較例 5～7、10 および 11）。

【0060】

【発明の効果】

本発明のシリル基含有ビニルアルコール系重合体は、水溶液を調製する際に水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなくても溶解が可能であり、調製された水溶液の粘度安定性、無機物を含有する皮膜の耐水性、無機物とのバインダー力を同時に満足するものであり、種々の用途、とりわけ、無機物と併用する紙用コーティング剤として優れた性能を有する。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 水溶液を調製する際に水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を添加しなくても溶解が可能であり、調製された水溶液の粘度安定性、無機物を含有する皮膜の耐水性、無機物のバインダー力を同時に満足するシリル基含有PVAを提供すること。

【解決手段】 シリル基を有する単量体単位を含有するビニルエステル系重合体をけん化することによって得られる、下記式 (I) および (II) を満足し、かつ4%水溶液にした時のpHが4～8であることを特徴とするビニルアルコール系重合体によって上記課題が解決される。

$$20 < P \times S < 370 \quad \cdots (I)$$

P: ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度

S: シリル基を有する単量体単位の含有量 (モル%)

$$0.1/100 \leq (A-B)/B \leq 50/100 \quad \cdots (II)$$

A: ビニルアルコール系重合体を灰化した後、ICP発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

B: ビニルアルコール系重合体を水酸化ナトリウムを含有するメタノールで洗浄し、次いでメタノールによるソックスレー抽出により洗浄し、乾燥したのち灰化し、ICP発光分析により求められるケイ素原子の含有量 (ppm)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 0 3 1 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ